УДК 543.253

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ И ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ РТУТНО-ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА

И.Е. Стась, Т.С. Ивонина, Б.П. Шипунов

Алтайский государственный университет. г. Барнаул
E-mail: sbp@mc.dcn-asu.ru

Показано влияние адсорбции ионов тетрабутиламмония на положение и форму катодных и анодных поляризационных кривых ртутно-пленочного электрода в фоновых электролитах, содержащих поверхностно-инактивные и поверхностно-активные анионы. Установлено, что наибольшие различия кривых наблюдаются в присутствии специфически адсорбирующихся анионов фона. При воздействии на систему электрод-электролит высокочастотного электромагнитного поля происходит сближение поляризационных кривых, что может быть связано с десорбцией ПАВ с поверхности электрода при высокочастотном воздействии.

В отсутствие деполяризатора в растворе протекающий в электрохимической системе ток (фоновый ток) $I_ф$ складывается из тока заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) I_c и тока восстановления ионов, присутствующих в фоновом электролите, (фарадеевского тока) I_f [1]

$$I_ф = I_c + I_f. \quad (1)$$

Ток заряжения (емкостной ток) определяется соотношением

$$I_c = C_d \frac{dE}{dt}, \quad (2)$$

где C_d – дифференциальная емкость ДЭС, $I_c = C_d \frac{dE}{dt}$ – скорость изменения потенциала при его линейной развертке [2]. Если в первом приближении рассмотреть ДЭС как плоский конденсатор, то его емкость может быть рассчитана по уравнению

$$C_d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}, \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – электрическая постоянная, d – расстояние между обкладками конденсатора, равное диаметру иона, находящегося в ДЭС.

Таким образом, величина емкостного тока, а, следовательно, и величина фонового тока, зависят от природы ионов (их размера и степени гидратации), образующих внешнюю обкладку ДЭС. Введение в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к существенному перераспределению зарядов в ДЭС вследствие аттракционного взаимодействия ионов фона и поверхностно-активных ионов. Так, например, специфически адсорбирующиеся анионы фона способствуют увеличению адсорбции поверхностно-активных катионов вследствие уменьшения отталкивательного взаимодействия [3].

При катодной поляризации электрода существенный вклад в величину регистрируемого тока вносит ток восстановления водорода, возрастающий при сдвиге потенциала электрода от стационарного значения в отрицательную сторону. Адсорбция ПАВ на поверхности индикаторного электрода способна заметно изменять емкостной ток и ток восстановления компонентов фона, в том числе – и ионов водорода [4].

Проведенные нами ранее исследования [5] показали существенное влияние адсорбции катионов тетрабутиламмония (ТБА) на величину аналитического сигнала Zn, Cd и Pb при их инверсионно-вольтамперометрическом определении на ртутно-пленочном электроде (РПЭ). В указанной работе величина адсорбции ПАВ, регистрируемая как степень подавления сигнала определяемого элемента (I_0–$I_{ТБА}$/I_0), зависела от природы аниона фона и природы электроактивной частицы.

Кроме того, нами было установлено, что воздействие низкоинтенсивного высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля частотой 30...200 МГц на электрохимическую ячейку приводит к восстановлению сигналов изучаемых элементов, подавленных в результате адсорбции ПАВ, до исходного значения, а, при некоторых частотах ВЧ поля, наблюдается «гиперэффект» – превышение сигнала над его исходным значением (до введения ПАВ) [6]. Наблюдаемые явления могут быть следствием проявления «объемных» эффектов – изменения скорости диффузии электроактивных частиц или эффекта высаливания, проявляющегося в изменении степени гидратации компонентов раствора и их коэффициентов активности. Несомненно проявление и так называемых «двойнослойных» эффектов, влияющих на величину активной поверхности электрода и перенапряжение выделения водорода.

Исследование формы поляризационной кривой и ее смещения по оси токов в растворе фона (фоновой линии) позволяет получить некоторые представления о характере процессов, протекающих на границе раздела электрод-электролит, а также изменениях, происходящих на этой границе при адсорбции ПАВ и воздействии на электрохимическую систему высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля.

Экспериментальная часть

Исследования проведены с помощью полярографа ПУ-1. Индикаторный электрод – РПЭ на серебряной подложке площадью 0,35 $см^2$, толщина ртутной пленки – 10 мкм. Электрод сравнения – хлорсеребряный. ВЧ поле налагали на ячейку с помощью генератора Г3-19А (диапазон частот 30...200 МГц, выходная мощность 1 Вт). Конструкция ячейки для проведения измерений в ВЧ поле не отличалась от описанной в [7].

Для приготовления фоновых растворов использовали реактивы марки «хч» и деминерализованную воду, удаление растворенного кислорода проводили путем барботажа газообразного азота, предварительно прошедшего систему очистки. Растворы ПАВ готовили путем растворения навески соли тетрабутиламмоний йодида (хч) в деминерализованной воде. Концентрацию ПАВ выбирали такую, которая соответствовала максимальной степени подавления анодных пиков тяжелых металлов.

Методика проведенных исследований заключалась в следующем. После деаэрации фонового раствора на электроды подавали напряжение и регистрировали поляризационную кривую РПЭ в данном фоновом электролите. При регистрации анодной кривой электрод выдерживали при потенциале –1,4 В в течение 60 с, после чего включали развертку потенциала и записывали анодную поляризационную кривую при скорости изменения потенциала 60 мВ/с. Конечное значение потенциала +0,1 В. При регистрации катодной поляризационной кривой электроды выдерживали в течение 20 с при потенциале –0,1 В и затем регистрировали поляризационную кривую при изменении потенциала в сторону более отрицательных значений со скоростью 60 мВ/с до конечного значения –1,4 В. Измерения проводили до установления стационарного значения положения поляризационной кривой.

Далее в раствор вводили определенную добавку ПАВ и также регистрировали катодную и анодную поляризационные кривые до установления стационарного значения. Добавки ПАВ делали до достижения концентрации ТБА в растворе 0,4 ммоль/л. Затем на раствор накладывали ВЧ поле определенной частоты. Выбор частоты определялся проведенными ранее исследованиями в присутствии ионов тяжелых металлов, т.е. выбиралась частота, при которой на данном фоне наблюдалось максимальное увеличение анодных пиков определяемых элементов [5]. При ВЧ воздействии наблюдали постепенный сдвиг фоновой линии к первоначальному значению и фиксировали конечное ее положение.

Результаты и их обсуждение

Как показали проведенные исследования, присутствие ПАВ в растворе изменяет не только величину аналитического сигнала [5], но и положение фоновой линии. На рис. 1 представлены фоновые линии, полученные в отсутствие $ТБА^+$, и при $C_{ПАВ}$=0,4 ммоль/л при анодной (*а*) и катодной (*б*) развертке потенциала на фоне 0,1 М KF (кривые 1, 2). Как следует из данных, представленных на рис. 1, *а*, адсорбция ионов ТБА приводит к возрастанию фонового тока в области потенциалов –1,4...–0,7 В. Возрастание тока выражено тем в большей степени, чем выше концентрация ПАВ (на рис. 1 не показано). При этом в отсутствие ионов ТБА в области потенциалов –1,4 В...–0,2 В регистрируется катодный ток. Введение в раствор ПАВ приводит к тому, что смена знака фонового тока происходит при более отрицательном потенциале (–0,3 В), что, очевидно, связано с десорбцией ПАВ с поверхности РПЭ. При воздействии ВЧ поля положение поляризационной кривой также

изменяется. Регистрируемая кривая расположена очень близко к исходной кривой ($C_{ТБА}$=0). Смена знака фонового тока происходит при более отрицательном потенциале – 0,4 В. Можно предположить, что под воздействием ВЧ поля происходит десорбция ионов ТБА с поверхности электрода.

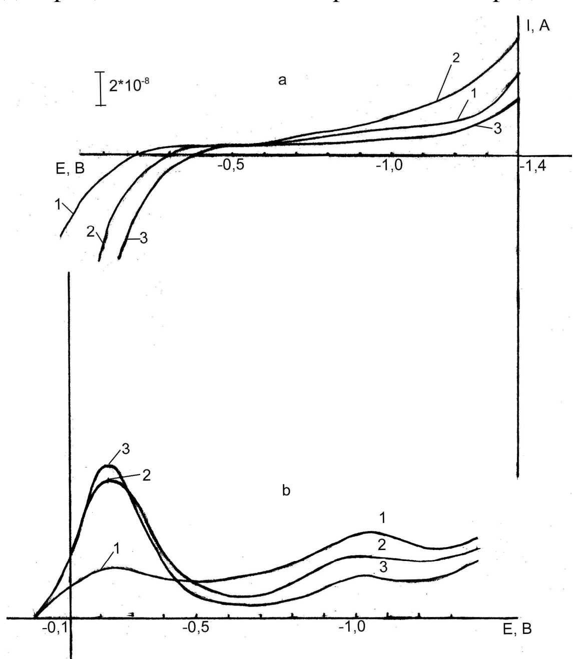


Рис. 1. *Изменение положения фоновой линии в 0,1 М растворе KF при введении в раствор ТБА$^{+}$ и при облучении ВЧ полем: а) анодный процесс, $E_{н}$=−1,4 В, W=60 мВ/с, t=60 с; б) катодный процесс, $E_{н}$=−0,1 В. СПАВ: 1) 0, 2) 0,4, 3) 0,4 ммоль/л, f=120 МГц*

На катодной поляризационной кривой (рис. 1, *б*) наблюдается появление ярко выраженного пика десорбции ионов ПАВ при потенциале – 0,2 В, высота которого несколько возрастает при воздействии на систему ВЧ поля частотой 120 МГц, что очевидно обусловлено более полной десорбцией ПАВ с поверхности электрода. При этом исходная кривая и кривая, полученная при воздействии поля на электрод, содержащий адсорбированное ПАВ, сближаются. Изменение положения фоновой линии при ВЧ воздействии происходит постепенно в течение 3...5 мин, что свидетельствует о постепенной десорбции поверхностно-активных ионов с поверхности электрода.

Аналогичные исследования проведены на фоне 0,1 М растворов KCl и KBr (рис. 2, 3). При введении ПАВ фоновый ток при анодной развертке потенциала заметно возрастает в области отрицательных потенциалов (кривая 2). В наибольшей степени различия проявляются в присутствии ионов Br^{-}. Перезарядка поверхности электрода происходит при более отрицательных потенциалах, причем смещение потенциала нулевого заряда возрастает по мере увеличения поверхностной активности аниона фона. Кроме того, на фоне KBr наблюдается наиболее полное сближение исходной фоновой линии и фоновой линии, полученной в результате воздействия ВЧ поля на электрод, содержащий адсорбированное ПАВ. По мере увеличения поверхностной активности фона высота пика десорбции возрастает. При ВЧ воздействии наблюдается некоторое увеличение десорбционного пика (кривая 3).

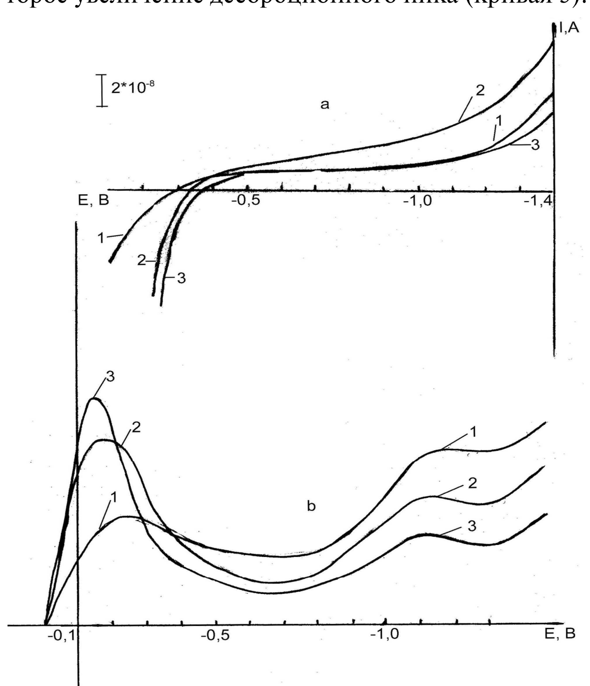


Рис. 2. *Изменение положения фоновой линии в 0,1 М растворе KCl при введении ТБА$^{+}$ и при облучении ВЧ полем: а) анодный процесс, $E_{н}$=−1,4 В, W=60 мВ/с, t=60 с; б) катодный процесс, $E_{н}$=−0,1 В. СПАВ: 1) 0, 2) 0,4, 3) 0,4 ммоль/л, f=160 МГц*

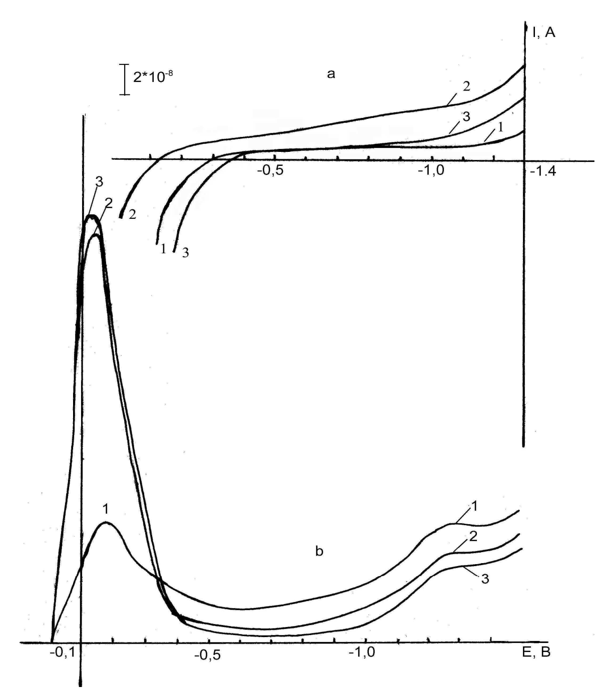


Рис. 3. *Изменения положения фоновой линии в 0,1 М растворе KBr при введении ионов ТБА+ и при облучении ВЧ полем: а) анодный процесс, Ен = -1,4 В, W = 60 мВ/с, t = 60 с; б) катодный процесс, Ен = -0,1 В. СПАВ: 1) 0, 2) 0,4, 3) 0,4 ммоль/л, f = 70 МГц*

Наблюдаемые изменения в положении анодных поляризационных кривых РПЭ при адсорбции ПАВ связаны с изменением удельной плотности поверхностного заряда индикаторного электрода, поскольку размер ионов $ТБА^+$ заметно больше размеров иона K^+. В соответствии с уравнением Пуассона [3] пропорционально изменяется и потенциал поверхности ртути и потенциальный барьер реакции разряда ионов водорода. Поэтому общий ток в катодной области возрастает преимущественно как ток разряда ионов водорода. Природа аниона фона при этом сказывается в меньшей степени, т.к., при достаточно отрицательных потенциалах электрода (–1,4 В), их специфическая адсорбция выражена крайне слабо или отсутствует вовсе. При менее отрицательных потенциалах (–0,4...–0,2 В) различия в природе аниона фона становятся значимыми, что проявляется в различии потенциалов, соответствующих изменению знака фонового тока – на фоне KBr смена знака тока проявляется при более отрицательных потенциалах.

Катодные поляризационные кривые регистрируются в условиях, когда влияние тока восстановления водорода на суммарный ток невелико. Снижение катодного тока при введении ПАВ обусловлено, таким образом, в основном, снижением емкостного тока, т.к. увеличение толщины ДЭС в результате вытеснения ионов калия ионами ТБА приводит, в соответствие с ур. (3), к уменьшению емкости ДЭС и снижению емкостного тока, ур. (2).

Воздействие ВЧ поля на скорость электродных процессов объяснялось нами ранее ослаблением связей между ионами деполяризатора и молекулами воды, т.е. дегидратацией электроактивных частиц [8], что не противоречит литературным данным [9] и подтверждается измерением коэффициентов диффузии ионов в растворе [10]. Изменение структуры раствора не может не сказаться на изменении структуры ДЭС.

Ионы ТБА гидратированы слабо вследствие гидрофобности углеводородного радикала. Считается, что молекулы воды располагаются внутри тетраэдрической структуры ионов тетраалкиламмония, поэтому степень гидратации подобных ионов при воздействии ВЧ поля и структура их гидратной оболочки не должны претерпевать существенных изменений. Поскольку адсорбция из растворов протекает как конкурирующая адсорбция, то можно предположить, что в результате ВЧ воздействия адсорбционное равновесие на границе электрод-раствор смещается в сторону ионов фона. Увеличение адсорбции катионов фона и сжатие диффузной части ДЭС способствует увеличению объемной плотности заряда, что препятствует вхождению в ДЭС одноименно заряженных частиц ПАВ. Полевая ВЧ десорбция ионов ТБА приводит к выходу с поверхности не только самих ионов ПАВ, но и аттракционно ориентированных с ними молекул воды. Освободившиеся места занимаются меньшими по размеру ионами K^+, обеспечивающими более высокую величину поверхностного заряда. В результате скорость процесса восстановления ионов водорода уменьшается вследствие смещения Ψ_1-потенциала в положительную сторону [3]. Это подтверждается и смещением в область больших токов положительной ветви поляризационной кривой, соответствующей перезарядке поверхности ртути.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наблюдаемое на опыте увеличение тока анодных пиков тяжелых металлов в присутствии адсорбирующихся примесей под воздействием ВЧ поля [5] обусловлено изменениями, происходящими в ДЭС на поверхности индикаторного электрода, которые, в свою очередь, являются следствием процессов, протекающих в объеме раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выдра Ф.К., Штулик К., Юланова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 260 с.
2. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983. – 400 с.
4. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
5. Ивонина Т.С. Физико-химические закономерности адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности индикаторного электрода под воздействием высокочастотного электромагнитного поля в условиях вольтамперометрии. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Барнаул, 2004. – 24 с.
6. Стась И.Е., Брамин В.А. Влияние ВЧ поля на скорость электродных процессов в присутствии ПАОВ // Известия АлтГУ. – 1997. – № 1. – С. 89–91.
7. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Шабалина В.Н. Инверсионно-вольтамперометрическое определение микроколичеств свинца и меди в снеговых водах при обработке проб высокочастотным электромагнитным полем // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2000. – Т. 66. – № 7. – С. 10–13.
8. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Выявление нетермической составляющей влияния высокочастотного электромагнитного поля на скорость электродных процессов // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46. – № 5. – С. 125–130.
9. Классен В.И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1978. – 140 с.
10. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Электродные процессы в высокочастотном электромагнитном поле // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46. – № 5. – С. 61–66.